

# シリカ複合ラテックスを用いたゼラチンの靱性改良

The Fracture Toughness of a Gelatin Binder Prepared from Gelatin and Colloidal Silica/Polymer Latex Composite Particles

倉地 育夫\*  
Kurachi, Yasuo

上田 栄一\*\*  
Ueda, Eiichi

岡村 真一\*\*\*  
Okamura, Shinichi

長池 千秋\*\*  
Nagaike, Chiaki

## 要旨

コロイダルシリカ存在下で酢酸ビニルとピバリン酸ビニルの重合反応を行い、コロイダルシリカ複合ラテックスを合成した。このコロイダルシリカ複合ラテックスとゼラチンから作成した単膜Aとコロイダルシリカとラテックスとゼラチンから作成した単膜Bの力学物性を測定した。単膜Aと単膜Bは高い弾性率を示し、同じ弾性率のサンプルについて破壊靱性値 $K_{Ic}$ の比較を行ったところ、単膜Aの $K_{Ic}$ は単膜Bの $K_{Ic}$ よりも高かった。両者の単膜についてTEM観察とSEM観察を行った。この高い破壊靱性値を示した原因について、ゼラチンに含まれるシリカの凝集が少ないため、と推定した。

## Abstract

Colloidal silica/polymer latex composites were synthesized through the latex polymerization of a vinyl acetate/vinyl pivalate mixture in the presence of colloidal silica. The mechanical properties of films prepared from this composite and gelatin were compared with those of films prepared from gelatin, from gelatin and colloidal silica, or from gelatin, colloidal silica, and conventional latex. The morphologies of the films were observed via TEM and SEM. The fracture toughness of the colloidal silica/polymer latex composite films proved greater than that of the other films at the same high elastic moduli. This superior fracture toughness is apparently due to the minimal micro-aggregation of the silica present.

## 1 緒言

ハロゲン化銀写真感光材料のバインダーには、ゼラチンが一般に使用されている。バインダーの物性をコントロールするために、無機微粒子やポリマーラテックスなどの添加剤をゼラチン中に添加する改質方法が古くから行われてきた。無機微粒子、例えばコロイダルシリカをゼラチンに添加するとバインダーの弾性率を大きくすることができ、硬いバインダーが必要な時にはコロイダルシリカの添加量を増加させる手法が採用されてきた。この手法では、脆い樹脂であるゼラチンに硬い物質を混入

することになるので、ゼラチンはますます脆くなりひび割れやすくなる問題がある。一方脆い材料であるゼラチンの靱性改良方法として可塑剤の添加やポリマーラテックスの添加という手法が考案されたが、樹脂に軟らかい物質を添加するので弾性率は低下する。ゆえにゼラチンよりも硬く、かつゼラチンよりもひび割れしにくいバインダーは、ハロゲン化銀写真感光材料の世界では夢の材料であった。しかし、情報のデジタル化が進み、データ処理の高速化とともに現像処理時間の高速化ニーズが各分野で高まると、ハロゲン化銀写真感光材料の迅速処理技術においてゼラチンバインダーの物性改良、とりわけ脆さの克服は重要な課題となり、夢のレベルである材料スペックを達成しなければ市場ニーズへの対応が難しくなってきた。

線形破壊力学の成果によればモノリシックな材料で弾性率向上と靱性向上を同時に達成することは不可能である<sup>1)</sup>。ゆえにハロゲン化銀写真感光材料の歴史の中で、物性改良手段として一般的に行われてきたコロイダルシリカとポリマーラテックスとの併用によるゼラチン基複合化手法は、破壊力学の観点からは理にかなった方法なので、ゼラチン同等の靱性で硬いバインダー開発に成功することができ、そのバインダー技術を用いて今日まで様々な市場ニーズに対応する商品を提供できた。しかし昨今の高速化ニーズでは、ゼラチンよりも弾性率が高く、かつゼラチンよりも破壊靱性値 $K_{Ic}$ の高い夢のスーパーゼラチンバインダーが求められている。

ところで、コロイダルシリカの添加されたゼラチンは、粒子分散複合材料のカテゴリーに位置し、粒子分散複合材料の単軸引張りにおける応力-歪み関係および破壊靱性値に及ぼす粒子の割れ損傷あるいは剥離損傷の影響については、これまで多くの研究<sup>2)-7)</sup>が行われている。過去の報告によれば、材料力学的強度特性と破壊力学的強度特性では逆に現れているので、分散粒子の効果は複雑である。すなわち実際の複合材料の物性は、強化粒子の効果と、粒子もしくは粒子とバインダー間の剥離損傷の効果が競合した結果として得られる。このような解析結果から、少なくとも粒子分散複合材料では、凝集粒子の存在は補強効果に複雑な影響を与え、また汎用樹脂程度の弾性率では、ある組織構造の大きさが600nm前後を越えるとその構造が破壊の起点にもなりうる<sup>1)</sup>ので、補強粒子はマトリックス中に大きな凝集構造を作らず均一分

\* コニカミノルタテクノロジーセンター(株) 材料技術研究所  
\*\* コニカミノルタエムジー(株) 医薬事業推進室、開発グループ  
\*\*\* コニカミノルタエムジー(株) 開発センター MIシステム開発室

散していることが脆くない材料を製造するために不可欠である。しかし二成分以上のコロイド溶液の混合では、分散粒子の表面電位が不安定になるので、部分的に生じる粒子の凝集は避けられない問題である。この問題解決のためには、凝集すると水溶液中における粒子径が大きくなりやすいコロイダルシリカとポリマーラテックスをあらかじめ安定に分散した状態とし、それをゼラチン水溶液に添加できれば凝集粒子の存在しない塗布液を調製できる可能性がある。この塗布液を用いれば、凝集粒子の存在しないシリカ/ラテックス複合ゼラチン薄膜を製造することができ、その力学物性は粒子の凝集構造がしばしば観察される従来のシリカ/ラテックス複合ゼラチンよりも優れたものになるであろう。

本研究ではコロイダルシリカとポリマーラテックスとの併用によるゼラチン改質技術を破壊力学の観点から見直し、コロイダルシリカ存在下で重合を行ったラテックスを用いてゼラチンを改質し、脆性向上と弾性率向上を同時に達成したゼラチン薄膜技術について報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 コロイダルシリカ/酢酸ビニル-ピバリン酸ビニル共重合体ラテックスの合成<sup>8)</sup>

1000mlの4口フラスコに攪拌機、温度計、滴下ロート、窒素導入管、環流冷却器を取り付け、窒素ガスを導入して脱酸素を行いつつ、蒸留水360ccと固形分30wt%のコロイダルシリカ（平均粒径12nm）126gを加え、液温80℃まで加熱した。次にスルホン化イソプレンとスチレンの共重合体1.3gを加え、しばらく攪拌してから過硫酸アンモニウム0.023gを添加し次いで、酢酸ビニル6.3gとピバリン酸ビニル6.3gの混合液を滴下ロートに入れ滴下した。滴下終了後4時間80℃を保ち、その後冷却し、クエン酸ナトリウムでpHを6に調整してコロイダルシリカ/酢酸ビニル-ピバリン酸ビニル共重合体ラテックス（以下シリカ複合ラテックス）を得た。

シリカ複合ラテックスでは、コロイダルシリカと酢酸ビニル-ピバリン酸ビニル共重合体ラテックスの含有率を任意に変更でき、本研究では実験条件に適合する含有率のシリカ複合ラテックスをそれぞれ調製して用いた。

### 2.2 シリカ複合ラテックスとゼラチンの混合溶液の調製

シリカ複合ラテックス中のシリカ成分量がゼラチンの固形分に対して75wt%になる量を、40℃のゼラチン溶液（ゼラチン含量3.0g）に添加しゼラチン溶液100ccを作製した。なお、このゼラチン水溶液100ccに対する処方表現として、慣用表現であるwt/vol%を用いた。本例では、ゼラチンは3.0wt/vol%コロイダルシリカは、2.25 wt/vol%となる。その他の配合比率の異なるゼラチン水溶液の調製方法も同様に行った。

### 2.3 ラテックスとコロイダルシリカとを逐次添加したゼラチンの混合溶液の調製

合成時にコロイダルシリカを用いない条件以外は、シリカ複合ラテックスと同様の方法で酢酸ビニル-ピバリン酸ビニル共重合体ラテックスを合成した。この酢酸ビニル-ピバリン酸ビニル共重合体ラテックスの固形分がゼラチンに対して25wt%に相当する量をゼラチン水溶液に添加後、同様にゼラチンに対して固形分が75wt%に相当するコロイダルシリカをゼラチン水溶液に加えた。

### 2.4 評価試料の作成方法

#### 2.4.1 ゼラチンバインダーヒビ割れ評価用試料作成方法

予め下引加工をした厚さ100 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート透明支持体（以下PET支持体）に、ゼラチン溶液を乾燥膜厚6 $\mu$ mになるように塗布後5℃5分冷却してから、23℃55%の湿度下で24時間乾燥を行いゼラチンバインダー薄膜試料を作製した。

#### 2.4.2 ゼラチンバインダー力学物性評価用試料作成方法

下引き加工済みPET支持体に、ゼラチン溶液を乾燥膜厚7-11 $\mu$ mになるように塗布後5℃5分冷却して、23℃55%の湿度下で24時間乾燥する。その後PET支持体からゼラチンバインダー層をはがしとり、900mm×10mmの形状に切りそろえたゼラチンバインダー単膜試料を作製した。

### 2.5 試料の評価方法

#### 2.5.1 ゼラチン水溶液の粘度測定方法

2.2及び2.3の方法で調製したゼラチン水溶液は、40℃に保温しながら、回転粘度計（VISCOMETER TOKIMEC社製）を用いて粘度を測定した。

#### 2.5.2 ゼラチンバインダーヒビ割れ評価方法

2.4.1の方法で作製した試料は、シリカゲル乾燥剤の入ったデシケータ中に入れ、55℃で24時間放置し、試料のひび割れ状態を観察し、ひび割れのレベルを評価した。ヒビ割れは5段階の目視評価で行い、クラックが観察されない場合は0、全面にヒビワレが観察された場合には4、0から4の間を3段階に分け、クラック強度とした。

#### 2.5.3 ゼラチンバインダー力学物性評価方法

弾性率及び破壊靱性値の測定は、引張り試験機（アイコウエンジニアリング製試験装置No.7108）を用いて23℃55%の雰囲気下で行った。引張り速度は、1分あたり44%の歪み速度で行い、得られたss曲線から弾性率を求めた。また、破壊靱性値は、ノッチを入れたサンプルで同様の測定を行い、以下の計算式で値を求めた。

$$K_{IC} = \sigma \sqrt{\pi a} \cdot F(\alpha)$$

$$\alpha = a/w = 0.2$$

$$F(\alpha) = 1.12 - 0.231\alpha + 10.55\alpha^2 - 21.72\alpha^3 + 30.39\alpha^4$$

$\sigma$ =critical stress

### 2. 5. 4 ゼラチンバインダーの形態観察

ゼラチンバインダーの形態観察はSEM (S800、日立製作所)とTEM (JEM-2000FX、JEOL)を用いて行った。TEM観察ではマイクロトーム (RMC Co.)で薄片を作成し、加速電圧200kVの条件で行った。

## 3 結果と考察

### 3. 1 塗布液粘度に及ぼす効果

ハロゲン化銀写真感光材料の乳剤層や保護層にはゼラチンバインダーが使用されるが、塗布液粘度は塗布仕上がりに影響を及ぼす。また、乳剤層には、各種薬剤も多数添加されるので、ゼラチンバインダーだけで調製された塗布液の粘度は低いほうが好ましい。しかし、ゼラチンバインダーの弾性率を上げるために一般に使用されるコロイダルシリカは、ラテックスの有無に関わらず、ゼラチン水溶液に添加されるだけで、その溶液粘度を著しく増大させる。例えば、本研究における実験条件で、ゼラチン3.0wt/vol%水溶液の粘度は15cpであるが、コロイダルシリカが2.25wt/vol%添加されると160cpまで増大する。この水溶液にラテックスが0.74wt/vol%添加されると、さらに180cpまで粘度上昇する。ラテックスの添加による粘度上昇よりもコロイダルシリカ添加による粘度上昇の大きい原因は、ゼラチンとコロイダルシリカとの相互作用が強いため生じる構造粘性によるものと推定される。しかし、本研究で新たに合成されたコロイダルシリカ/酢酸ビニル-ピバリン酸ビニル共重合体ラテックスをゼラチン水溶液に添加しても著しい粘度上昇は生じない。例えばゼラチン3.0wt/vol%水溶液にコロイダルシリカの量が2.25wt/vol%、酢酸ビニル-ピバリン酸ビニル共重合体ラテックスの量が0.74 wt/vol%となる複合ラテックスを添加しても、水溶液の粘度はわずか17cpまで上昇するだけである。粘度変化の状況証拠から、シリカ複合ラテックスの合成過程でコロイダルシリカの表面が改質され、ゼラチンとの相互作用が消失した、と推定される。この現象は、ハロゲン化銀写真感光材料の塗布液設計において利点となる。さらに、粘度変化が極めて小さいことから、本塗布液にはコロイダルシリカの凝集構造が含まれていない可能性がある。

### 3. 2 ヒビ割れに及ぼす効果

PET支持体上に形成されたゼラチン薄膜の乾燥条件下におけるヒビ割れの状況を観察した。Fig. 1に実験結果を示した。官能検査ではあるが、ラテックスとの併用効果がグラフに現れている。シリカ複合ラテックスを添加した系では、さらにクラック強度が改善され、コロイダル

シリカの含有率が25wt%でもゼラチン薄膜はひび割れない。40wt%まで添加してようやくヒビ割れが目立つようになる。本結果から、シリカ複合ラテックスによるゼラチン改質は、ゼラチンのヒビ割れに対して有効な方法と思われる。

### 3. 3 力学物性評価

様々な条件で調製した試料を測定して得られた弾性率と破壊靱性値 $K_{Ic}$ との関係をFig. 2に示した。

ゼラチンバインダーの改質方法について従来法に相当するコロイダルシリカとラテックスを個別に添加した系では、弾性率の上昇とともに脆さの指標である $K_{Ic}$ はわずかに低下している。すなわちコロイダルシリカの添加量

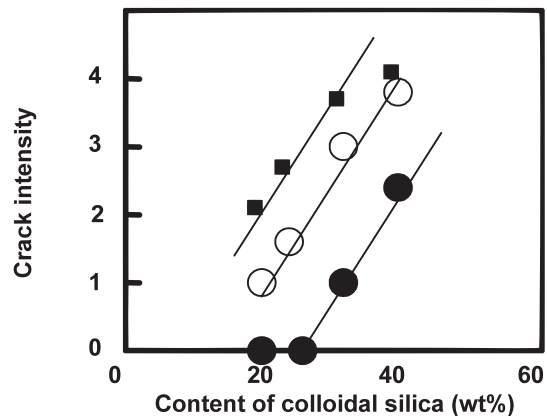


Fig.1 Crack intensity of films prepared from gelatin and colloidal silica (■), from gelatin, colloidal silica, and conventional latex (○), and from gelatin and a colloidal silica /polymer latex composite (●)

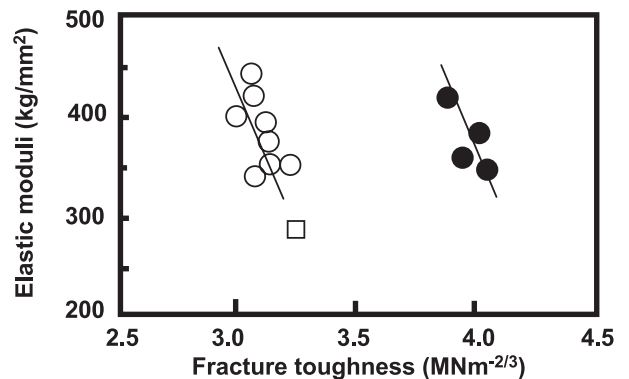


Fig.2 Relationship between elastic moduli and fracture toughness ( $K_{Ic}$ ,  $MNm^{-2/3}$ ) in films prepared from gelatin (□), from gelatin, colloidal silica, and conventional latex (○), and from gelatin and a colloidal silica /polymer latex composite (●)

を増加して弾性率を上げた場合、ラテックスで脆さを改善してもゼラチン単独系よりも脆さを改善することが難しいことを示している。しかし、シリカ複合ラテックスを用いた系では、弾性率の上昇と $K_{Ic}$ の低下傾向は、グラフの傾きの比較からほぼ同等と言えるが、従来法よりも破壊靱性値は3割以上改善されている。さらに、評価した試料全てにおいてゼラチン単独系よりも破壊靱性値は改善されている。すなわちシリカ複合ラテックスを用いたゼラチンバインダーシステムは、緒言でのべた、ゼラチン単独よりも弾性率が高く、かつ脆性の改善されたバインダーという目標を達成している。

### 3. 4 形態観察による考察

Fig. 3の左図は、シリカ複合ラテックスから作成した単膜のSEM写真で、Fig. 3の右図は、コロイダルシリカとラテックスを混合して作成した単膜のSEM写真である。後者には約600nmほどのコロイダルシリカの凝集構造が観察され、コロイダルシリカとラテックスの混合だけでもコロイダルシリカが凝集することを示している。前者には、そのような特異な構造は観察されないで、コロイダルシリカが、ラテックスのミセルを形成して安定化したコロイド溶液になっている可能性もある<sup>9)</sup>。

Fig. 4左図はシリカ複合ラテックスを用いたゼラチン単膜のTEM写真で、Fig. 4右図は従来法で作成したゼラチン単膜のTEM写真である。従来法によるゼラチン単膜の写真には、ところどころコロイダルシリカの凝集構造が観察される。しかし、シリカ複合ラテックスを用いた系ではTEMの視野内にラテックスのサイズを越える凝集構造は観察されない。以上の観察結果とゼラチン水溶液と添加剤との混合過程における粘度測定結果とは適合している。すなわち、従来法では、コロイダルシリカとゼラチンの相互作用でコロイダルシリカの凝集構造が形成され粘度上昇し、その凝集構造がゼラチン薄膜になっても一部残っていたものと思われる。従来法に対し、シリカ複合ラテックスを用いた塗布液では、ゼラチンとの相互作用が生じないためにコロイダルシリカの凝集構造が形成されず、著しい粘度上昇が起きなかった可能性が高い。Fig. 4における差異は、力学物性評価結果とも適合している。すなわちゼラチンあるいはコロイダルシリカで改質されたゼラチンバインダーの弾性率の範囲では、100nm未満の凝集構造が存在したとしても破壊の起点にはならないので、シリカ複合ラテックスで改質されたゼラチンバインダーでは、ラテックスの脆性改良効果だけが現れ、ゼラチンの脆性に及ぼすコロイダルシリカの影響が小さくなったと思われる。

## 4 まとめ

コロイダルシリカ存在下で安定に重合を行う新技術で

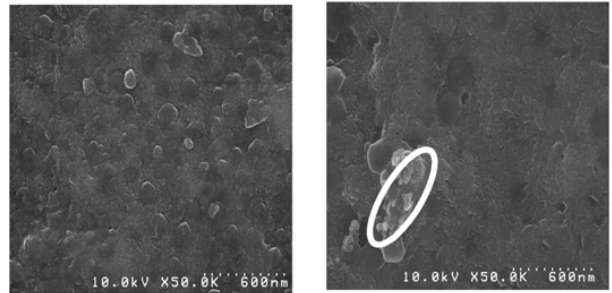


Fig.3 SEM micrographs of films prepared from gelatin and a colloidal silica /polymer latex composite (left) and from gelatin, colloidal silica, and conventional latex (right)

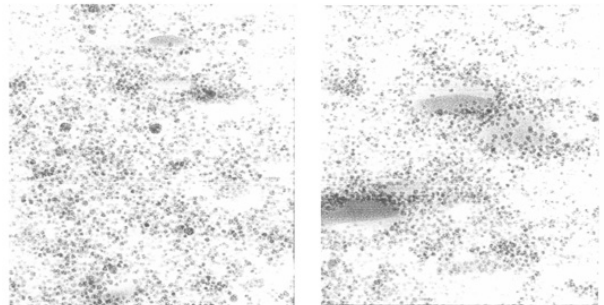


Fig.4 TEM micrographs of films prepared from gelatin and a colloidal silica /polymer latex composite (left) and from gelatin, colloidal silica, and conventional latex (right)

コロイダルシリカ/酢酸ビニル-ピバリン酸ビニル共重合体ラテックスを合成した。このラテックスから作成した単膜にはコロイダルシリカの凝集構造は観察されなかった。また、このラテックスをゼラチン水溶液に添加してもコロイダルシリカが存在するにもかかわらず著しい粘度上昇を生じない。さらに、このラテックスを用いて改質したゼラチンバインダーは、ゼラチン単独のバインダーよりも破壊靱性値が3割以上改善されており、弾性率も破壊靱性値を損なうことなく上げることが可能である。本研究により、弾性率向上と破壊靱性値向上を同時に達成したスーパーゼラチンバインダーを開発できた。

なお、本研究成果は、2004年度写真学会ゼラチン賞を受賞した。

### ●参考文献

- 1) 岡村弘之、“線形破壊力学入門”、培風館、東京 1976
- 2) E.A.A.Hartingsveldt and J.J.Aartsen, Polymer, 30, 1984 (1989)
- 3) C.H.Caceres and J.R.Griffiths, Acta Mater., 44, 25 (1996)
- 4) T.D.Bayha, R.J.Kilmer and F.E.Wawner, Metall. Trans. A, 23A, 1653 (1992)
- 5) J.Llorca, A.Martin, J.Ruiz and M.Elices, Metall. Trans. A, 24A, 1575 (1993)
- 6) A.F.Whitehouse and T.W.Clyne, Acta Metall. Mater., 41, 1701 (1993)
- 7) A.Needleman, Trans. ASME, J. Appl. Mech., 54, 525 (1987)
- 8) 特許第 3508082 号 (特開平 9- 124877)
- 9) Binks B.P., Lumsdom S. O., Langmuir, 16, 2539 & 3748 (2000)